

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

GROWTH METHOD OF SINGLE-CRYSTAL SEMICONDUCTOR NITRIDE

Patent Number: JP6216409
Publication date: 1994-08-05
Inventor(s): NAKAMURA SHUJI
Applicant(s): NICHIA CHEM IND LTD
Requested Patent: ☐ JP6216409
Application Number: JP19930022085 19930114
Priority Number(s):
IPC Classification: H01L33/00; H01L21/205; H01S3/18
EC Classification:
Equivalents: JP3091593B2

Abstract

PURPOSE: To provide a method, in which a single-crystal InAlGa_N layer having excellent crystallizability is grown on a substrate first in order to form a light-emitting device utilizing a semiconductor nitride in double-hetero structure.

CONSTITUTION: A single-crystal semiconductor nitride layer shown in general formula $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ (where $x < 0.1$ and $y < 0.1$ hold) is grown on a substrate through a vapor growth method in the title method, a substrate, in which a buffer layer consisting of GaZAl_{1-Z}N ($0 \leq Z \leq 1$) is formed onto sapphire and a single-crystal layer composed of GaN onto the buffer layer, is employed as the substrate, and the semiconductor nitride single-crystal layer is grown on the single-crystal GaN layer.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開 号

特開平6-216409

(43)公開日 平成6年(1994)8月5日

(51)IntCl⁴

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 L 33/00

C 7376-4M

21/205

H 0 1 S 3/18

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平5-22085

(22)出願日 平成5年(1993)1月14日

(71)出願人 000226057

日亜化学工業株式会社

徳島県阿南市上中町岡491番地100

(72)発明者 中村 修二

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化

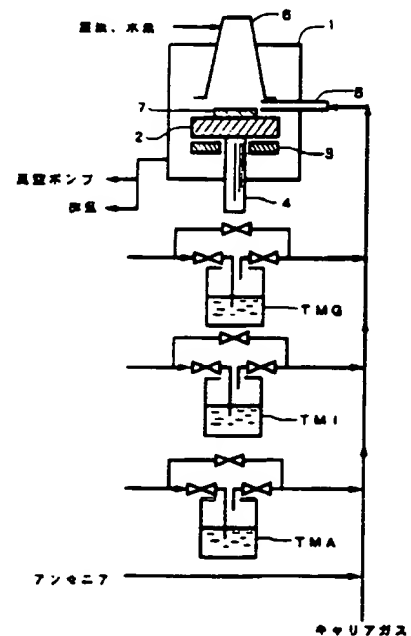
学工業株式会社内

(54)【発明の名称】 窒化物半導体単結晶層の成長方法

(57)【要約】

【目的】 窒化物半導体を利用した発光素子をダブルヘテロ構造とするため、基板上にまず結晶性に優れた四元混晶のInAlGa_{1-x-y}N単結晶層を成長する方法を提供する。

【構成】 気相成長法により、基板上に一般式In_xAl_yGa_{1-x-y}N(但し、X<0<1、Y<0<1)で表される窒化物半導体単結晶層を成長させる方法であって、前記基板に、サファイアの上にGa₂Al_{1-z}N(0≤Z≤1)よりなるバッファ層と、該バッファ層の上にGa_{1-y}Nよりなる単結晶層とを形成した基板を使用し、該Ga_{1-y}N単結晶層の上に前記窒化物半導体単結晶層を成長させる。



R009861

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 気相成長法により、基板上に一般式 $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ (但し、 $X < 0 < 1$, $Y < 0 < 1$) で表される窒化物半導体単結晶層を成長させる方法であって、前記基板に、サファイアの上に $\text{Ga}_z\text{Al}_{1-z}\text{N}$ ($0 \leq z \leq 1$) よりなるバッファ層と、該バッファ層の上に GaN よりなる単結晶層とを形成した基板を使用し、該 GaN 単結晶層の上に前記窒化物半導体単結晶層を成長させることを特徴とする窒化物半導体単結晶層の成長方法。

【請求項2】 前記 GaN 単結晶層は、X線二結晶法によるX線回折測定において、(0002)面の回折ピークの半値幅が15分以下であることを特徴とする請求項1に記載の窒化物半導体単結晶層の成長方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は紫外、青色発光ダイオード、レーザーダイオード等の発光デバイスに利用される窒化物半導体単結晶層の成長方法に係り、特に、四元混晶の窒化インジウムアルミニウムガリウム (以下 InAlGaIn という) 単結晶層の成長方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 窒化物半導体、特に四元混晶の $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ は X および Y の組成比によってバンドギャップエネルギーが約2 eV～6 eV、 a 軸の格子定数が約3.1オングストローム～3.5オングストロームまで変わり、しかも直接遷移であるために、紫外、青色ダイオード、レーザーダイオード等の発光素子の材料として注目されている。しかしながら、現在のところ、 InAlGaIn の高品質な単結晶層が成長できていないため、この材料を使った発光デバイスは実用化されていない。

【0003】 InAlGaIn は、有機金属化合物気相成長法、分子線エピタキシー法等の気相成長法によって成長することができる。これらの方法によると、従来の基板上に成長された InAlGaIn は単結晶ではなく、多結晶の状態となっていた。そのため、この InAlGaIn 多結晶の上に他の種類の窒化物半導体、例えば二元混晶の GaN 、 AlN 、三元混晶の InGaIn 、 AlGaIn 、四元混晶の InAlGaIn 等を積層してヘテロ構造とした場合、基板上に形成された InAlGaIn の結晶性が悪いために、その上に結晶性に優れた二元混晶、三元混晶、四元混晶の窒化物半導体層を形成することができなかった。なぜなら、従来の基板には通常サファイアが用いられており、このサファイア基板と InAlGaIn との格子定数不整合が11%以上もあるため、結晶性に優れた InAlGaIn 層が得られなかったのである。

【0004】 基板上に成長させる窒化物半導体の結晶性を向上させるため、従来数々の方法が提案されている。

例えば特公昭59-48794号公報ではサファイア基

2

板の上に AlN より成るバッファ層を設ける方法が開示されている。また特開平2-21620号公報ではサファイア基板のM面に成長する方法が開示され、特開平3-32333号公報ではサファイア基板のR面に成長する方法が開示されている。また、特開平4-209577号公報では基板に ZnO を使用する方法が開示されている。これらの方法はいずれも基板と窒化物半導体との格子定数不整合を緩和するために提案されたものであるが、いずれの方法も GaN 、 AlN 等の二元混晶までしか結晶性に優れた窒化物半導体を得られないのが実状である。そのため窒化物半導体を利用した発光デバイスで、唯一実用化されているものは、基板の上に n 型 GaN 層と、その上に p 型ドーパントをドーパした高抵抗な i 型 GaN 層とを積層した、いわゆるホモ接合の MIS 構造 GaN 発光ダイオードしか知られていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 基板上に、また結晶性に優れた四元混晶の InAlGaIn を成長させることができれば、その上に二元混晶、三元混晶、四元混晶の窒化物半導体を成長することは、窒化物半導体の格子定数不整合が極めて小さくなるため容易となり、従来極めて困難であったダブルヘテロ構造の発光デバイスを実現することができる。従って、本発明はこのような事情を鑑みて成されたものであり、窒化物半導体を利用した発光素子をダブルヘテロ構造とするため、基板上にまず結晶性に優れた四元混晶の InAlGaIn 単結晶層を成長する方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 四元混晶 InAlGaIn の単結晶層を成長させるにあたり、本発明者は、結晶性に優れた GaN を有する基板の上に成長させることにより、上記課題が解決できることを見出した。即ち、本発明の成長方法は、気相成長法により、基板上に一般式 $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ (但し、 $X < 0 < 1$, $Y < 0 < 1$) で表される窒化物半導体単結晶層を成長させる方法であって、前記基板に、サファイアの上に $\text{Ga}_z\text{Al}_{1-z}\text{N}$ ($0 \leq z \leq 1$) よりなるバッファ層と、該バッファ層の上に GaN よりなる単結晶層とを形成した基板を使用し、該 GaN 単結晶層の上に前記窒化物半導体単結晶層を成長させることを特徴とする。

【0007】 本発明の成長方法において、気相成長法には、前記したように有機金属化合物気相成長法 (以下、 MOCVD 法という。)、分子線エピタキシー法を好ましく用いることができ、例えば MOCVD 法を用いる方法では金属元素源として、トリメチルガリウム、トリメチルインジウム、トリメチルアルミニウム等の有機金属化合物ガスと、窒素源としてアンモニア、ヒドラジン等のガスを、反応容器内の加熱された基板上に供給することによって InAlGaIn を成長させることができる。成長温度は 700°C ～ 1100°C の範囲が好ましく、 70

3

0℃以下であるとInAlGa_Nが多結晶になりやすく、1100℃以上であると同じくInNが分解してしまうため、四元混晶のInAlGa_Nがでにくい傾向にある。

【0008】バッファ層GazAl_{1-z}N (0≦z≦1)は、バッファ層の上に成長するGa_N単結晶の結晶性を向上させるために必要である。このバッファ層については特公昭59-48794号公報、また特開平4-297023号公報に開示されたバッファ層と特に変わるものではないが、好ましくはz=0のAlNバッファ層よりも、z=1のGa_Nバッファ層を選択する方が結晶性に優れたGa_N単結晶層を得ることができる。

【0009】バッファ層の上に形成する単結晶層はGa_Nとする必要がある。特に、そのGa_Nの結晶性は優れたものでなければならず、結晶性を評価する手段として、X線二結晶法によるX線回折測定（以下、X線ロックンギングカーブ測定という。）において、（0002）面の回折ピークの半値幅が15分以下、さらに好ましくは10分以下であることが好ましい。その半値幅が15分より大きくても、Ga_N単結晶の上にInAlGa_N単結晶層を成長させることができるが、15分以下のGa_N単結晶層を選択することによりさらに優れたInAlGa_N単結晶層を成長させることができる。しかし、従来のように、このGa_N単結晶層のGaの一部をAl、In等で置換することはGa_N単結晶層の結晶性が悪くなるので好ましくない。

【0010】

【作用】従来の方法では、サファイア基板上に、サファイアと窒化物半導体との格子定数不整合を緩和するためのAlNバッファ層を形成し、その上に直接、四元混晶のInAlGa_Nを形成するか、または基板を窒化物半導体と格子定数の近い基板に置換して、その基板の上に同じく直接InAlGa_Nを成長しようとするために多結晶のInAlGa_Nしか得られなかった。

【0011】一方、本発明では、サファイアの上にバッファ層を形成し、そのバッファ層の上に、まず第一に結晶性に優れたGa_Nの単結晶層を形成する点が、従来と異なる点である。次に、サファイアとバッファ層とGa_N単結晶層とを一つの基板と考え、この基板上で最も結晶性に優れたGa_N単結晶面に、格子定数不整合が小さく、Ga_Nと同じ窒化物半導体からなる四元混晶のInAlGa_Nを成長させることにより、初めてその成長に成功することができた。これは結晶性の優れた窒化物半導体上に、同一の窒化物半導体を積層するために可能になったことであると推察される。

【0012】

【実施例】以下、図面を元に実施例で本発明の成長方法を詳説する。図1は本発明の成長方法に使用したMOCVD装置の主要部の構成を示す概略断面図であり、反応部の構造、およびその反応部を通じるガス系統図を示し

4

ている。1は真空ポンプおよび排気装置と接続された反応容器、2は基板を載置するサセプター、3はサセプターを加熱するヒーター、4はサセプターを回転、上下移動させる制御軸、5は基板に向かって斜め、または水平に原料ガスを供給する石英ノズル、6は不活性ガスを基板に向かって垂直に供給することにより、原料ガスを基板面に押圧して、原料ガスを基板に接触させる作用のあるコニカル石英チューブ、7は基板である。TMG（トリメチルガリウム）、TMI（トリメチルインジウム）、TMA（トリメチルアルミニウム）等の有機金属化合物ソースは微量のバブリングガスによって気化され、メインガスであるキャリアガスによって反応容器内に供給される。なお、特に図示していないが、各原料ガス、キャリアガスの流量は、各ガスラインに設置されたマスフローコントローラ（MFC）によって制御されている。

【0013】【実施例1】まず、よく洗浄したサファイア板7をサセプター2にセットし、反応容器内を真空排気した後、水を供給して反応容器内を水素で十分置換する。次に、石英ノズル5から水を流しながらヒーター3で温度を1050℃まで上昇させ、20分間保持してサファイア板7のクリーニングを行う。

【0014】続いて、温度を510℃まで下げ、石英ノズル5からアンモニア（NH₃）4リットル/分と、TMGを27×10⁻³モル/分と、キャリアガスとして水を2リットル/分とで流しながら、1分間保持してGa_Nバッファ層を約200オングストローム成長させる。この間、コニカル石英チューブ7からは水を10リットル/分と、窒素を10リットル/分とで流し続け、サセプター2をゆっくりと回転させる。

【0015】Ga_Nバッファ層成長後、TMGのみ止めて、温度を1020℃まで上昇させる。温度が1020℃になったら、同じく水をキャリアガスとしてTMGを60×10⁻³モル/分で流して30分間成長させ、Ga_N単結晶層を約2μm成長させる。Ga_N単結晶層成長後、装置を冷却し、基板を反応容器から取り出しGa_N単結晶層のX線ロックンギングカーブ測定を行うとその半値幅は5分であり、結晶性に優れていることを確認した。

【0016】X線ロックンギングカーブ測定後、基板を再度反応容器内のサセプターに設置し、サセプター内を真空排気し、窒素で置換した後、アンモニアガスを流しながら温度を800℃まで上昇させる。800℃になったら、窒素を2リットル/分、TMGを2×10⁻³モル/分と、TMIを1×10⁻³モル/分と、TMAを2×10⁻³モル/分と、アンモニアを4リットル/分とで流しながら、InAlGa_N層を60分間成長させる。

【0017】成長後、反応容器からウエハーを取り出し、得られたInAlGa_N単結晶層のX線ロックンギングカーブを測定すると、In0.2Al0.1Ga0.7Nの組成

5

を示すところにピークを有しており、そのピークの半値幅は6分であった。これより、この $\text{In}_{0.2}\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ の結晶性が非常に優れていることを示している。また $\text{In}_{0.2}\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ 層に、常温で He-Cd レーザーを照射して、フォトルミネッセンススペクトルを測定すると、360nm付近にピークを有する強い紫外発光を示した。

【0018】【実施例2】実施例1において、 GaN 単結晶層の半値幅が10分である基板を使用する他は実施例1と同様にして、 GaN 単結晶層の上に $\text{In}_{0.2}\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ 単結晶層を成長させたところ、得られた $\text{In}_{0.2}\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ 単結晶層のX線ロックン

グカーブの半値幅は8分であり、優れた結晶性を示した。

【0019】【実施例3】実施例1において、 GaN 単結晶層の半値幅が15分である基板を使用する他は実施例1と同様にして、 GaN 単結晶層の上に $\text{In}_{0.2}\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ 単結晶層を成長させたところ、得られた $\text{In}_{0.2}\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ 単結晶層のX線ロックン

グカーブの半値幅は10分であり、同じく優れた結晶性を示した。

【0020】【実施例4】実施例1において GaN 単結晶層成長後、基板を反応容器から取り出さず、連続して温度を800℃まで下げる。800℃になったら、 TM

A の流量を 4×10^{-7} モル/分で流す他は、実施例1と同様にして InAlGaIn 層を60分間成長させる。

【0021】成長後、反応容器からウェハーを取り出し、得られた InAlGaIn 単結晶層のX線ロックン

グカーブを測定すると、 $\text{In}_{0.2}\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.6}\text{N}$ の組成を示すところにピークを有しており、そのピークの半値幅は10分であり、同じく結晶性に優れた $\text{In}_{0.2}\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.6}\text{N}$ が得られたことを示した。

6

【0022】【比較例】実施例1において、 GaN バッファ層を成長させた後、その GaN バッファ層の上に、実施例1と同様の条件で直接 InAlGaIn を成長させる。

【0023】成長後、得られた InAlGaIn 層のX線ロックングカーブを測定すると、ブロードなピークしか検出されず、また、実施例1と同様にしてフォトルミネッセンス測定を行っても、 InAlGaIn 層からは何の発光も観測されなかった。これより得られた InAlGaIn はアモルファス状になって成長されていることが判明した。

【0024】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の成長方法によると、結晶性に優れた GaN 単結晶層を有する基板上に成長させることにより、従来では困難であった結晶性に優れた四元混晶の InAlGaIn 単結晶層を得ることができる。そのためこの InAlGaIn の上に二元混晶、三元混晶、四元混晶の窒化物半導体を容易に積層することができ、ダブルヘテロ構造の窒化物半導体の発光素子を得ることができ、その産業上の利用価値は大きい。

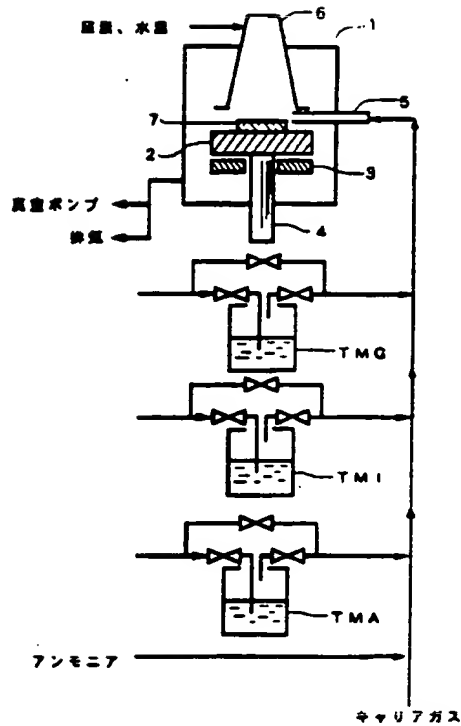
【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施例に使用したMOCVD装置の主要部の構成を示す概略断面図。

【符号の説明】

- | | |
|--------------|------------------|
| 1.....反応容器 | 2.....サセプター |
| 3.....ヒーター | 4.....制御軸 |
| 5.....石英ノズル | 6.....コニカル石英チューブ |
| 7.....サファイア板 | |

〔図1〕



〔手続補正書〕

〔提出日〕平成5年3月5日

〔手続補正1〕

〔補正対象書類名〕明細書

〔補正対象項目名〕請求項1

〔補正方法〕変更

〔補正内容〕

〔請求項1〕 気相成長法により、基板上に一般式 $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ (但し、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$) で表される窒化物半導体単結晶層を成長させる方法であって、前記基板に、サファイアの上に $\text{Ga}_z\text{Al}_{1-z}\text{N}$ ($0 \leq z \leq 1$) よりなるバッファ層と、該バッファ層の上に GaN よりなる単結晶層とを形成した基板を使用し、該 GaN 単結晶層の上に前記窒化物半導体単結晶層を成長させることを特徴とする窒化物半導体単結晶層の成長方法。

〔手続補正2〕

〔補正対象書類名〕明細書

〔補正対象項目名〕0006

〔補正方法〕変更

〔補正内容〕

〔0006〕

〔課題を解決するための手段〕四元混晶 InAlGaN の単結晶層を成長させるにあたり、本発明者は、結晶性に優れた GaN を有する基板の上に成長させることにより、上記課題が解決できることを見いだした。即ち、本発明の成長方法は、気相成長法により、基板上に一般式 $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ (但し、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$) で表される窒化物半導体単結晶層を成長させる方法であって、前記基板に、サファイアの上に $\text{Ga}_z\text{Al}_{1-z}\text{N}$ ($0 \leq z \leq 1$) よりなるバッファ層と、該バッファ層の上に GaN よりなる単結晶層とを形成した基板を使用し、該 GaN 単結晶層の上に前記窒化物半導体単結晶層を成長させることを特徴とする。